

На правах рукописи

БЕЛОУСОВА Наталья Сергеевна

**ГОРЕНИЕ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГОРЮЧЕГО
В ВОЗДУХЕ И В СОСТАВЕ СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ**

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Гуськов Анатолий Васильевич

Научный консультант: кандидат физико-математических наук
Глотов Олег Григорьевич

Официальные оппоненты:

Кузнецов Гений Владимирович - доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор

Нурмухаметов Денис Рамильевич - доктор физико-математических наук, Институт углехимии и химического материаловедения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук», ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «19» апреля 2023 г. в 9 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.129.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, <http://www.itp.nsc.ru/>

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью учреждения, просьба отправлять на имя ученого секретаря диссертационного совета по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 1. (e-mail: dissovet@itp.nsc.ru).

Автореферат разослан «__» марта 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

д.ф.-м.н., профессор РАН



Терехов Владимир
Викторович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Развитие ракетной техники во многом обеспечивается совершенствованием топливных рецептур. Предназначение ракетного топлива состоит в выделении требуемого количества энергии и рабочего тела с заданной скоростью в процессе горения при определенных условиях. К настоящему времени известно множество эффективных горючих и окислителей [1], [2], [3], однако особое место занимают смесевые твердые топлива, содержащие в качестве горючего металлические частицы.

Смесевые твердые топлива в своем составе содержат окислитель (обычно перхлорат аммония ПХА), горючие-связующие вещества (ГСВ) на основе бутадиеновых и тетраэольных каучуков и металлические горючие (МГ) – микроразмерные частицы алюминия, магния, бора и др. Массовое содержание МГ составляет 15–70 %. Алюминий имеет высокую реакционную способность и удельную теплоту сгорания $Q \sim 31$ МДж/кг. Однако наличие оксидного слоя на его частицах может приводить к неполному сгоранию в условиях ограниченного времени. Возможным решением проблемы могут выступать различные покрытия поверхности частиц алюминия, позволяющие снизить влияние оксидного слоя Al_2O_3 (органические покрытия, металлы и их оксиды). Использование добавки других металлов с более высокой химической активностью и/или лучшими характеристиками воспламенения и горения, таких как титан, цирконий, бор, позволит увеличить скорость горения, т. к. эти металлы способствуют воспламенению и горению частиц алюминия, при этом сами являются горючими компонентами топлива. Число высококалорийных металлов и элементов невелико, и среди них своим рекордным значением теплоты сгорания выделяется бор ($Q \sim 58$ МДж/кг). Однако, применение бора в обычных смесевых топливах ограничено тем, что для его окисления требуется в 2.5 раза больше кислорода по сравнению с алюминием. Также горение частиц бора затруднено из-за присутствия слоя расплавленного оксида на поверхности частицы. Титан применяется в составе пиротехнических композиций, его удельная теплота сгорания составляет $Q \sim 20$ МДж/кг. Исследуются возможности использования титана в ракетном топливе и во взрывчатых смесях в качестве энергетического компонента, а также модификатора горения смесевых топлив.

Несмотря на более чем полувековую историю изучения горения металлов, необходимость улучшения характеристик горения металлизированных топлив, определяемых поведением металла в волне горения топлива (улучшение воспламеняемости, снижение агломерации, увеличение полноты сгорания и т. п.), требует продолжения исследований с использованием принципиально новых методов и материалов.

Цели работы:

Исследование физических механизмов процессов горения металлического горючего в воздухе и в составе смесевых топлив, поиск возможных путей повышения полноты сгорания и практического

энерговыведения металлических горючих, а также условий организации процесса горения для получения конденсированных продуктов с требуемыми свойствами.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

- экспериментальное определение времен горения и фрагментации одиночных частиц Ti и Al; исследование влияния морфологии и размеров частиц Ti на время горения и процесс фрагментации;
- изучение характеристик морфологического и гранулометрического состава конденсированных продуктов горения (КПГ) частиц Ti в воздухе, в том числе в наноразмерном диапазоне;
- исследование закономерностей движения горящих частиц Ti в воздухе и определение эффективного коэффициента аэродинамического сопротивления;
- исследование механизмов горения частиц Ti, B, AlB₁₂ в составе смесевых модельных топлив;
- определение морфологического, гранулометрического и химического состава частиц дисперсной фазы смесевого топлива, а также полноты сгорания металлического горючего.

Методы исследований: целенаправленное варьирование природы металлических частиц и рецептуры топлив, изготавливаемых из предварительно охарактеризованных компонентов; видеосъемка процесса горения; использование оптимальных методов отбора и анализа КПГ (5 вариантов отбора, оптическая и электронная микроскопия, анализ изображений, аналитическая химия).

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования горения одиночных металлических частиц Al, Ti в воздухе; Выделение и характеристика двух режимов фрагментации частиц Ti и определение значения граничного размера частиц, разделяющего режимы фрагментации;
2. Закономерности горения смесевых топлив с Ti, B, AlB₁₂; диапазон скоростей горения и характеристики КПГ частиц Al, Ti, B, AlB₁₂, в том числе агломератов;
3. Механизм движения горящих частиц Ti в воздухе; величина эффективного коэффициента аэродинамического сопротивления и процедура инженерного описания движения частиц;
4. Комплексный подход к исследованию процессов горения одиночных частиц металлов и металлизированных смесевых композиций, включающий совокупность экспериментальных методов определения скорости горения, изучения морфологического, гранулометрического и фазового состава КПГ, химического анализа КПГ и определения полноты сгорания металлического горючего.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установленные закономерности и характеристики горения металлических горючих дают основу для расширения фундаментальных знаний о горении твердых топлив,

содержащих металлические частицы. Результаты экспериментального исследования процессов горения металлических горючих могут быть использованы для развития теории горения гетерогенных конденсированных систем и для решения ряда практических задач, связанных с повышением эффективности процессов в энергоустановках и устройствах специального назначения (ракетные двигатели на твердом топливе, газогенераторы, пиротехнические устройства).

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов и заключений обеспечивается статистической обработкой значительного объема экспериментальных данных, подтверждается сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов, полученными для близких объектов, использованием проверенных методов обработки экспериментов, публикациями в рецензируемых научных журналах.

Личный вклад соискателя

Автор принимал активное участие в планировании, проведении и обработке экспериментов, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы. Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, если иное не оговорено явным образом.

Апробация результатов исследования.

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных мероприятиях: Energetic Materials – 49, 50 International Annual Conference of the Fraunhofer ICT (Karlsruhe, Germany – 2018, 2019); 8th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS) (Madrid, Spain – 2019); International Workshop High–Energetic Materials: Demilitarization, Antiterrorism and Civil Applications (HEMs): (Tomsk – 2018, Monaco – 2019); 9th International Symposium on Nonequilibrium Processes, Plasma, Combustion, and Atmospheric Phenomena (NEPCAP) (Sochi, Russia – 2020); Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии. Всероссийская конференция молодых ученых (Новосибирск - Шереш- 2018, 2019, 2020, 2021, 2022); Всероссийская научно-техническая конференция «Наука. Промышленность. Оборона» (Новосибирск – 2018, 2019, 2020, 2021, 2022); Молодежная научная конференция «Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики» (Томск – 2018, 2019, 2020, 2021); V Всероссийская научно-практическая конференция молодых учёных «Материалы и технологии XXI века» (Бийск – 2019); Всероссийская научная конференция молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации" (Новосибирск – 2019, 2020, 2021); Всероссийская конференция молодых ученых-механиков (YSM) (Сочи – 2020, 2021); IX Международная конференция, посвященная 120-летию со дня рождения академика М. А. Лаврентьева "Лаврентьевские чтения по математике, механике и физике" (Новосибирск – 2020); Международная конференция по методам аэрофизических исследований (ICMAR) (Новосибирск – 2020, 2021, 2022); XVII Всероссийский семинар с международным участием «Динамика

многофазных сред» (ДМС) (Новосибирск – 2021); Всероссийская научно-техническая конференция «Боеприпасы. Конструкция, технология, испытания», посвящённой памяти академика РАРАН В. В. Калашникова (Самара – 2021, 2022); XI Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» (Новосибирск – 2021); 7th International Symposium on Energetic Materials and their Applications (ISEM 2021) (Tokyo, Japan – 2021); XI Всероссийская научная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск – 2022); X International Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" (VVV-2022) (Новосибирск – 2022).

Публикации по теме диссертации.

По теме диссертации опубликовано 34 работы, из них 7 статей в международных и отечественных журналах, в том числе 5 в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ для публикации основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук. Также опубликовано 27 тезисов и статей в сборниках материалов международных и всероссийских конференций.

Связь работы с научными программами и грантами. Результаты диссертационного исследования получены при выполнении плановых научно-исследовательских работ ИХКГ СО РАН по государственному заданию, по гранту Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2020-781, а также по проектам РФФИ № 19-03-00294 и № 20-33-90208 «Аспиранты».

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 145 страниц с 41 рисунками и 11 таблицами. Список литературы содержит 184 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследований, отражена научная новизна, теоретическая и практическая значимость выбранного направления.

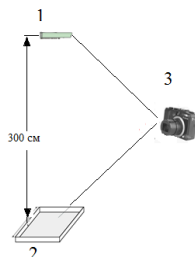
В первой главе приведены сведения об основных компонентах смесевых топлив для ракетных двигателей, в том числе металлических горючих. Рассмотрены методы повышения потребительских качеств металлических горючих применительно к их горению в составе смесевых топлив. Представлен обзор и анализ литературных данных о горении частиц металлов, зажигании и горении топлив, содержащих различные металлические горючие.

Во второй главе представлена методика получения горящих частиц контролируемого размера; результаты экспериментального исследования горения индивидуальных модельных агломератов алюминия в воздухе при атмосферном давлении.

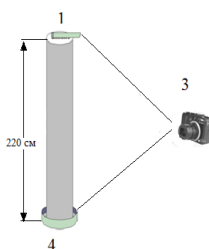
Суть оригинального подхода, разработанного для изучения эволюции горящих частиц определенного состава, размера и структуры, заключается в следующем. Используется образец, состоящий из безметалльного топлива-

матрицы, в который помещено определённое количество миниатюрных металлизированных включений. Включения могут представлять собой «зародыши» агломератов – маленькие кусочки металлизированного смесового топлива, или изначально сплошные частицы металла. В проведенных экспериментах состав топлива-матрицы – 27 % связующего на основе метилполивинил-тетразольного полимера с нитраминно-нитроэфирным пластификатором (МПВТ) [4], [5], 50 % октогена, 23 % ПХА; состав включений варьировали. Образец – полоска матрицы размером примерно $3 \times 30 \times 2$ мм с внедренными включениями – был нанесен на держатель (кварцевую трубку диаметром 12 мм). Трубку-держатель закрепляли горизонтально на высоте 2 – 3 м таким образом, чтобы образец находился на нижней стороне трубки, рис. 1, и поджигали с кончика. В волне горения матрицы каждое включение превращается в горящую частицу-агломерат. Дальнейшее горение частиц происходит в воздухе. Большая высота падения (до 3 м) обеспечивала сгорание частиц исследуемых размеров в полёте. Реальные агломераты, образующиеся при горении смесовых топлив, имеют широкое распределение по размерам, что существенно усложняет интерпретацию данных. Предложенный подход позволяет производить монодисперсные горящие агломераты или частицы известного размера, что дает возможность корректной обработки данных.

Вариант А



Вариант В



1 - образец, 2 - поддон, 3 - фотоаппарат, 4 - чашка Петри

Рисунок 1. Схема эксперимента и два варианта (А, В) сбора остатков горения одиночных частиц в свободном падении в воздухе

Посредством покадровой обработки видеозаписей процесса горения падающих частиц определены характерные времена начала фрагментации t_{bf} , окончания фрагментации t_{ef} , окончания горения t_b , а также скорость и координата частицы в соответствующие моменты времени. Для алюминия эксперименты проведены с использованием варианта А, рис. 1, для включений следующего состава: 73.85 % Al фракции 0.5–1.5 мкм, 26.15 % связующего МПВТ. Диапазон диаметров D_{Al} исследованных горящих частиц-агломератов 400 – 780 мкм. Заметим, что этот диапазон соответствует актуальным размерам агломератов для топлив с сильной агломерацией. При этом

литературные данные о динамике и временах горения частиц Al столь крупных размеров крайне скудны.

В результате обработки видеозаписей и отобранных продуктов горения определены времена горения агломератов t_b ; размер, масса и плотность финальных частиц-остатков; величина безразмерного параметра φ (отношение массы оксида, аккумулированного на горящей частице, к общей массе оксида, образованного при горении этой частицы). Получены зависимости $t_b(D_{Al}) = 3.79 \times 10^{-5} \cdot D^{1.63}$ и $\varphi(D_{Al}) = 8.916 \times 10^{-2} \cdot \exp(D_{Al}/928)$, где t_b в секундах, D_{Al} в микрометрах из диапазона 400 – 780 мкм. Проведено сравнение полученных данных с литературными. Установлено, что времена горения монолитных частиц и агломератов из указанного диапазона размеров практически совпадают. В случае горения в воздухе, либо в продуктах горения топлив, закономерности накопления оксида на горящих частицах и поведение величины плотности финальных частиц оксида на качественном уровне также одинаковы для монолитных частиц и агломератов. Таким образом, экспериментально подтверждено предположение об идентичности процесса горения монолитных частиц и агломератов указанных размеров.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования горения монолитных (120 – 540 мкм) и пористых осференных частиц титана (100 – 400 мкм) в свободном падении в воздухе при атмосферном давлении. На основе экспериментальных данных получена новая информация о механизме горения крупных частиц титана в воздухе, в зависимости от размера материнской частицы. Эксперименты проведены в постановке вариант B, рис 1. В результате обработки данных для монолитных частиц титана диаметром 120 – 540 мкм получены следующие аппроксимирующие зависимости (времена в с, диаметр в мкм): начало фрагментации $t_{bf}(D) = 9.06 \times 10^{-6} \cdot D^{1.84}$; конец фрагментации $t_{ef}(D) = 3.91 \times 10^{-6} \cdot D^{2.02}$; конец горения $t_b(D) = 3.53 \times 10^{-6} \cdot D^{2.05}$. Описаны два режима фрагментации: однократный звездообразный взрыв – кратко именуемый режимом «звезда» и «еловая ветвь», в этом случае фотографическое изображение трека горящей частицы с отлетающими фрагментами по форме напоминает еловую ветвь. Определены условия реализации того или иного режима фрагментации. Установлено, что ключевую роль в этом процессе играет размер горящей материнской частицы, и в интервале диаметров 280 – 300 мкм происходит смена режима фрагментации. На рис. 2 представлены наши и литературным данные о временах горения частиц титана в воздухе в зависимости от их размера. Подробное описание литературных данных имеется в [6]. Проведенный анализ позволяет в итоге рекомендовать единую зависимость времени горения от диаметра: $t_b(D) = 3.41 \times 10^{-6} \cdot D^{2.06}$ для монолитных частиц Ti в диапазоне размеров 120 – 540 мкм. Эту же зависимость можно использовать и для агломератов Ti.

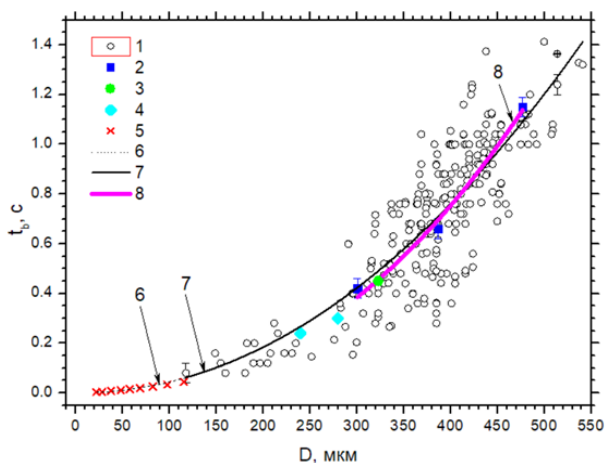


Рисунок 2. Зависимости времени горения частиц титана крупнее 20 мкм от диаметра. Среда – воздух при атмосферном давлении: Точки 1 – наши данные настоящей работы; наборы точек 2...5 – литературные данные [7], [8], [9], [10]; линии – совместные аппроксимации: линия 6 – данные [10], [9] + наши; линия 7 – наши данные; линия 8 – данные [7] и [8].

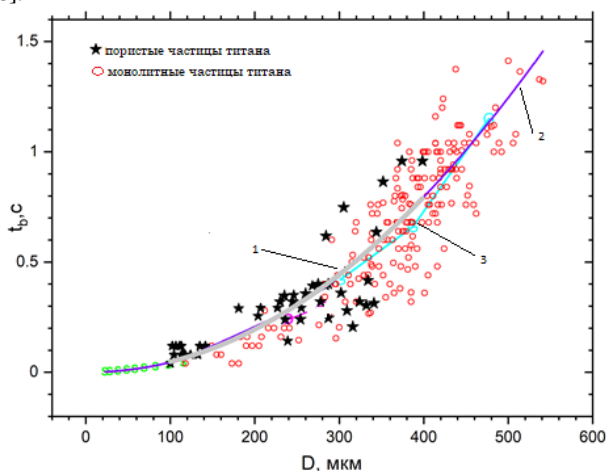


Рисунок 3. Зависимости времени горения частиц титана крупнее 20 мкм от диаметра. Среда – воздух при атмосферном давлении: Звёздочки – наши данные для пористых частиц; красные незакрашенные кружки – наши данные для монокристаллических частиц [6]; литературные данные [7], [10], [11]; кривая 1 – аппроксимация данных для пористых частиц в диапазоне 100–400 мкм; кривая 2 – совместная аппроксимация данных частиц [6], [9], [10]; кривая 3 – данные для агломератов.

Эксперименты по горению пористых частиц титана были проведены в той же постановке, что и для монокристаллических частиц титана (вариант В, рис. 1) [6], в диапазоне 100 – 400 мкм. На рисунке 3 представлена зависимость времени горения пористых частиц $t_b(D) = 3.41 \times 10^{-6} \cdot D^{2.06}$ [6], в сравнении с

монолитными, а также с литературными данными [7], [9], [10], [11]. В зависимостях время в секундах, диаметр в микрометрах. Как видно, параметры аппроксимирующих зависимостей близки, так что визуально кривая 2 идёт по кривой 1. Таким образом, по времени горения пористые частицы титана практически не отличаются от монолитных.

В четвертой главе представлена математическая процедура обработки и осреднения экспериментальных траекторий движения частиц, разработанная для получения эмпирических закономерностей движения крупных (200–540 мкм) горящих частиц титана в свободном падении в воздухе. В [12] получены инженерные формулы для расчета координаты и скорости частиц, а также определен эффективный коэффициент аэродинамического сопротивления горящих частиц титана в форме $C_d = A/Re$, где Re – число Рейнольдса. Установлено, что для частиц заданного размера при $1 < Re < 10$ величина параметра A слабо зависит от диаметра частицы и составляет 41 – 75, в среднем 61 ± 2 . Показано, что используя выражение $C_d = 61/Re$ и вязкость воздуха $\mu = 5.07 \cdot 10^{-5}$ Па·с, движение горящих частиц Ti можно рассчитывать по известному аналитическому решению задачи о движении сферической частицы под действием сил тяжести и аэродинамического сопротивления с той же точностью, какую дают эмпирические зависимости.

В пятой главе описаны методики отбора и анализа конденсированных продуктов горения Ti в воздухе при атмосферном давлении, а также титановых агломератов при горении смесевых топлив. Представлены детальные данные о гранулометрическом, морфологическом и фазовом составе КПП и о штучном количестве частиц, производимых одной горячей материнской частицей Ti. Выделены следующие морфологические типы частиц КПП: компактные сферы – остатки горения материнских частиц (рис. 4.1) и их фрагментов (рис. 4.2), аэрогелевые объекты круглой и продолговатой кометообразной формы – разреженные (ажурные) частицы, состоящие из цепочек наноразмерных сферул (рис. 4.3 – 4.4).

Результаты локального элементного анализа проведены методом EDS. По соотношению атомов O/Ti все типы частиц КПП – оксидные. Массовая доля аэрогелевых объектов в КПП составляет 0.52 – 0.98, их физическая плотность около 0.8 г/см^3 . Характерные размеры компактных сфер 2 – 410 мкм, круглых аэрогелевых объектов 11 – 470 мкм, длина кометообразных аэрогелевых объектов может достигать 13 мм. Типичные размеры сферул 25 – 100 нм. Крупные компактные сферы с размером 200 – 400 мкм имеют внутри газовый пузырь и плотность около 0.9 г/см^3 .

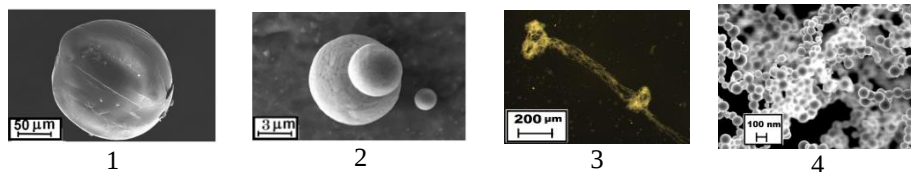
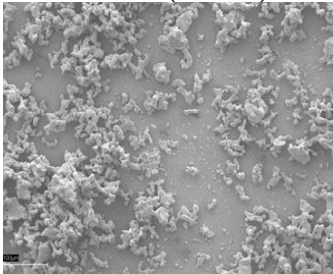
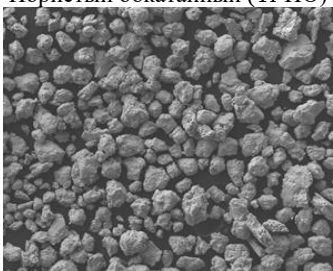


Рисунок 4. Морфологические типы частиц КПГ титана: 1 – компактные сферы – остатки горения материнских частиц; 2 – компактные сферы – остатки горения фрагментов материнских частиц; 3 – аэрогелевый объект продолговатой кометообразной формы; 4 – аэрогелевый объект под большим увеличением

Эксперименты по горению смесевых топлив с Ti были нацелены на определение скорости горения и характеристик агломерации при давлениях 0.35 МПа в азоте и 0.1 МПа в воздухе. Исследованы 12 топлив содержащих 60 % ПХА ситовой фракции 180–250 мкм, 20 % связующего МПВТ и 20 % титана различной дисперсности и морфологии (с частицами губчатой формы и с обкатанными частицами псевдосферической формы), таблица 1.

Таблица 1. Обозначения топлив и размеры частиц Ti

Топливо	Ситовая фракция Ti и характерный размер, мкм	Тип Ti
S1	<32 (32)	ПТМ (Ti-ПТМ) 
S2	40–50 (45)	
S3	50–63 (57)	
S4	63–71 (67)	
S5	<71 (71)	Пористый обкатанный (Ti-ПО) 
S6	71–100 (86)	
S7	100–125 (113)	
S8	125–160 (143)	
S9	160–180 (170)	
S10	180–250 (215)	
S11	250–315 (283)	
S12	315–500 (408)	

Скорость горения топлив в азоте при 0.35 МПа с Ti-ПТМ (40 – 71 мкм) составляет 4–5 мм/с (рис. 5а). Для топлив с Ti-ПТМ (<32 мкм) скорость горения ниже, $r = 2$ мм/с. Для Ti-ПО с увеличением размера частиц (71 –

180 мкм) скорость горения топлива возрастает с 2 до 2.9 мм/с, а в диапазоне (180–500 мкм) – снижается до 2.2 мм/с (рис. 5а).

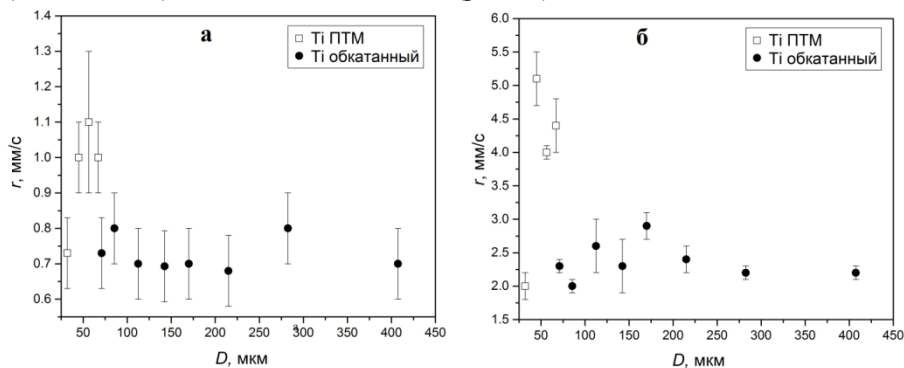
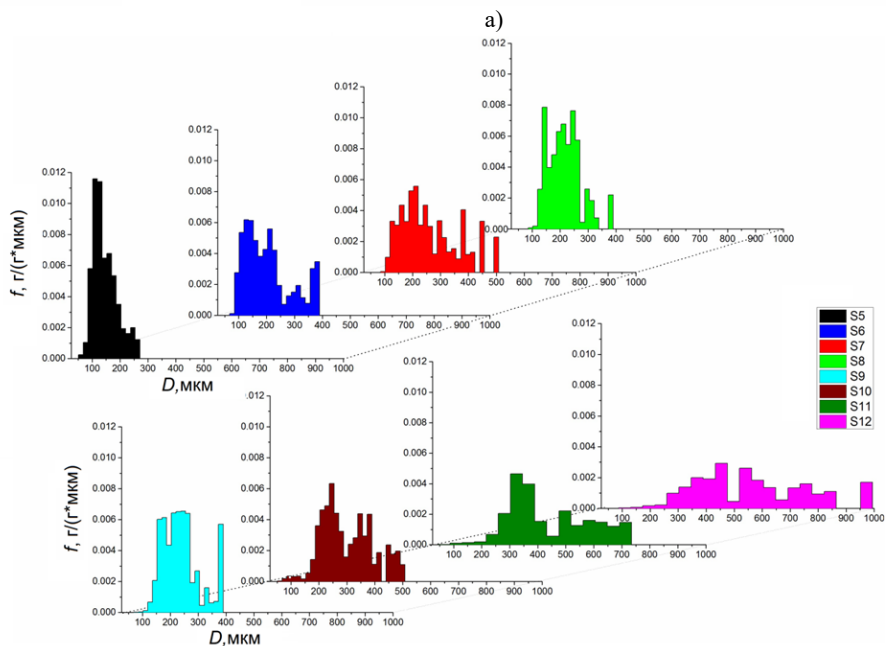
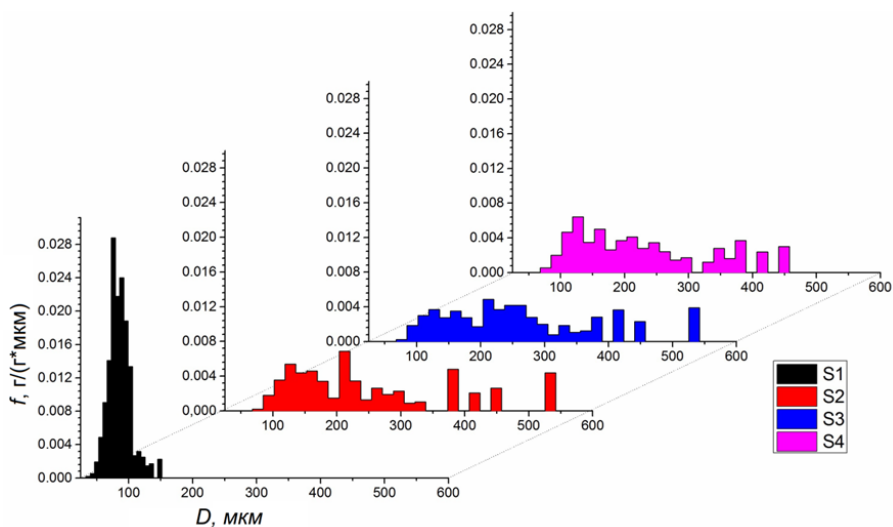


Рисунок 5. Зависимость скорости горения r топлив от размера частиц титана: а) в бомбе при давлении 0.35 МПа в азоте; б) на воздухе при атмосферном давлении

Скорость горения топлив на воздухе при атмосферном давлении с Ti-ПТМ (40 – 71 мкм) равна $r \approx 1.0$ мм/с (рис. 5б). Для топлив с Ti-ПТМ (<32 мкм) и Ti-ПО (71 – 500 мкм) скорость горения на воздухе изменяется незначительно (в пределах погрешности, рис. 5б) и составляет $r \approx 0.7$ мм/с.

Гранулометрический анализ агломератов проводили с помощью оптического проекционного микроскопа Carl Zeiss Pictoval. На рисунке 6 для примера показаны нормированные функции плотности распределения относительной массы частиц-агломератов по размерам. Нормировку проводили таким образом, чтобы площадь под кривой была равна единице.

На основе полученных экспериментальных данных установлено, что для исследованных топлив агломераты наименьших размеров образуются при использовании порошков титана наименьших размеров. Этот факт принципиально отличает процессы агломерации титана и алюминия. Среди исследованных топлив наименьшие размеры агломератов зарегистрированы при использовании порошка титана марки ПТМ фракции <32 мкм (S1, $D_{10} = 75$ мкм, таблица 1) и пористого титана фракции <71 мкм (S5, $D_{10} = 115$ мкм, таблица 1).



б)

Рисунок 6. Массовые функции распределения агломератов по размерам при отборе в азоте при давлении 0.35 МПа: а) титан ПТМ; б) титан пористый обкатанный

В шестой главе исследовано влияние добавок на характеристики горения смесевых топлив с бором и додекаборидом алюминия. Представлены две применяемые методики (установки) для отбора КПГ при повышенных

давлениях. Методики нацелены на имитацию горения топлива в прямоточном воздушно-реактивном двигателе (ПВРД) газогенераторной схемы. В этой схеме имеется газогенератор (ГГ) с зарядом твердого топлива, обогащенного горючим. Первичные продукты горения топлива поступают в камеру дожигания (КД), куда также подается воздух, входящий через воздухозаборник. Продукты горения истекают из сопла КД, создавая реактивную тягу. Особенность схемы – реализация двухстадийного процесса формирования высокоэнтальпийного газового потока. На первой стадии в камере газогенератора горит твердое топливо с повышенным содержанием порошкообразного горючего. Эту стадию исследовали с помощью проточной бомбы, предназначенной для отбора КПП [13]. Применяли вариант с замораживанием частиц вблизи поверхности горения образца в спутном потоке аргона с последующим улавливанием частиц на ситовые сетки и аэрозольный фильтр. Предполагается, что отобранные в этой установке частицы соответствуют первичным продуктам горения, поступающим из ГГ в КД. Камеру дожигания имитировали в другой установке – 10-литровой бомбе с окнами, заполненной воздухом под давлением. Количество воздуха заведомо превышает необходимое для полного окисления МГ, содержащегося в образце топлива. В ходе эксперимента производится видеосъемка, сочетающая возможности шпирен-метода и регистрации в собственном свечении. Отбор КПП осуществлялся в поддон, помещенный на дне бомбы. Целью данной Главы был поиск добавок, способствующих повышению практически реализованного тепловыделения. Составы топлив приведены в Таблице 2. Они содержали ПХА двух фракций, связующее МПВТ [4], [5], В или AlB_{12} в количестве около 37 % и опционально одну из добавок в количестве около 1 %. Добавки обозначены буквой «а» с цифрой: а1 – фторид магния MgF_2 ; а2 – фторопласт - 4 $(-C_2F_4-)_n$; а3 – гексафтортитанат аммония $(NH_4)_2TiF_6$. Буква L в названии топлива означает использование конкретной партии додекаборида $AlB_{12}(L)$.

Таблица 2. Компонентный состав (% масс.) исследованных модельных борсодержащих топлив

Топливо	Связ.	В	AlB_{12} (L)	а1	а2	а3	ПХА S=5400 см ² /г	ПХА 250–315 мкм
40В	30.5	37.57					10.33	21.60
40Ba1	30.2	37.12		0.98			10.57	21.12
40Ba2	30.2	37.13			0.99		10.57	21.12
40Ba3	30.2	37.13				0.98	10.57	21.12
40AlB12L	30.5		37.50				10.67	21.33
40AlB12La1	30.2		37.13	0.97			10.57	21.12
40AlB12La2	30.2		37.13		0.99		10.57	21.12
40AlB12La3	30.2		37.13			0.99	10.57	21.11

Эксперименты включали в себя определение скорости горения при давлениях 1.2 и 2.4 МПа, массы шлаков (остатки в стаканчике в виде каркаса), неполноты сгорания горючего по массовым и химическим критериям и вычисление параметра интегральной эффективности энергосодержания. Измерения неполноты сгорания проведены цериметрическим методом [14] сотрудниками кафедры аналитической химии факультета естественных наук Новосибирского государственного университета.

Рисунок 7 демонстрирует скорости горения топлив. Анализ рисунка 7 показывает следующее: (1) исследуемые добавки могут как повышать скорость горения, так и понижать ее; (2) действие добавок на топлива с бором сильнее, чем на топлива с додекаборидом алюминия; (3) в большинстве случаев действие добавок инвариантно по отношению к давлению, то есть, если добавка увеличивает скорость горения при давлении 1.2 МПа, то при 2.4 МПа она также увеличивает скорость горения.

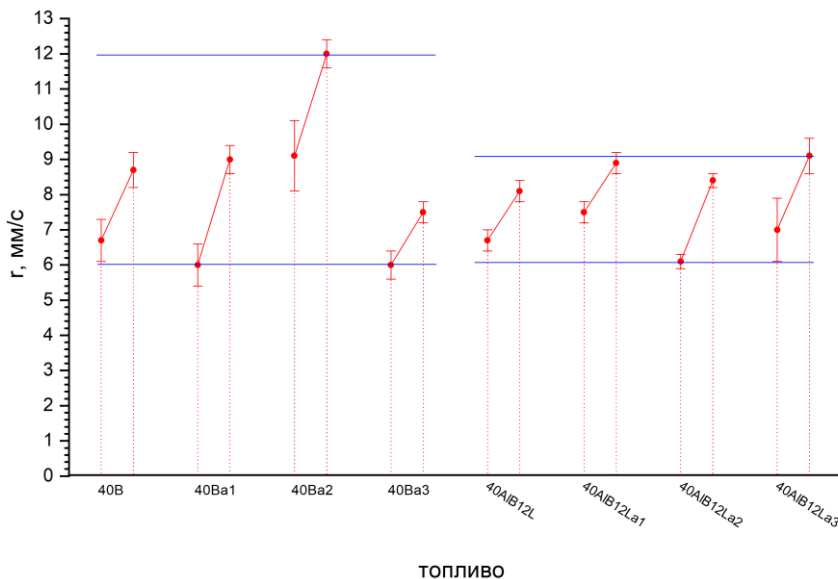


Рисунок 7. Скорости горения топлив с бором или додекаборидом алюминия при давлениях 1.2 МПа и 2.4 МПа

Исследованы остатки горения, отобранные в проточной бомбе для отбора КПГ, частицы подвергали морфологическому, гранулометрическому и химическому анализам. Горючие В и AlB_{12} характеризовали с использованием «восстановительного числа» RN, которое количественно определяет способность материала к окислению [14].

Отношение чисел RN после и до горения (в продуктах и в топливе) служит мерой неполноты сгорания МГ. В результате определяли следующие параметры:

m_{mf} – безразмерная масса МГ в топливе (заданный параметр).

Обезразмеривание производили путем деления на массу топлива.

m_s – безразмерная масса каркаса (остатков в стаканчике).

$m_{ссп}$ – безразмерная масса КПП (без учёта остатка в стаканчике).

RN_{prop} – восстановительное число для топлива. Вычисляется с использованием определенного в результате химического анализа восстановительного числа для металлического горючего RN_{mf} и доли металлического горючего в топливе: $RN_{prop} = RN_{mf} \cdot m_{mf}$.

$RN_{ссп} = (RN \text{ для частиц КПП}) \cdot m_{ссп}$, – восстановительное число для КПП.

Неполнота сгорания (изменяется от 1 до 0): $\eta = RN_{ссп} / RN_{prop}$.

Эффективность энерговыделения

$E = (1 - \eta) \cdot m_{mf} \cdot (RN_{mf} / RN_{mft}) \cdot (1 - m_s) \cdot Q$, где RN_{mft} – расчетное теоретическое восстановительное число для МГ; Q – теплота сгорания горючего.

Анализ полученных данных показал, что: (1) В большинстве случаев безразмерные массы КПП для давлений 1.2 и 2.4 МПа близки (в пределах погрешности). Это указывает на то, что свойства МГ и его поведение в волне горения играют более важную роль в процессе превращения МГ в оксид, чем давление. (2) Топлива с додекаборидом дают меньшую или сопоставимую массу каркаса, чем топлива с бором. (3) Масса каркаса не коррелирует со скоростью горения. (4) Масса каркаса под действием добавок для топлив с бором меняется сильнее, чем для топлив с додекаборидом. Добавки могут как усиливать, так и ослаблять образование каркаса. Эффект, однако, невелик и находится практически в пределах погрешности. (5) Эффективность энерговыделения E (рисунок 8) определяется в основном величиной полноты сгорания $(1 - \eta)$, которая сильнее изменяется от топлива к топливу, чем другие множители в формуле для E . (6) Для топлив с бором действие добавок инвариантно по отношению к давлению, для топлив с додекаборидом – нет. (7) Для топлив с бором все исследованные добавки повышают эффективность энерговыделения E . Наибольшее повышение E достигнуто в случае добавки $(NH_4)_2TiF_6$ и давления 1.2 МПа. Для топлив с додекаборидом наибольший эффект достигнут в случае добавки MgF_2 , однако повышение E зарегистрировано при 2.4 МПа, а при 1.2 МПа эффект противоположный. Потенциальное тепловыделение зависит от количества горючего в топливе, его теплотворной способности, и его «качества» с учетом начальной окисленности. Реализация теплоты МГ определяется полнотой сгорания и также зависит от количества остатков в стаканчике.

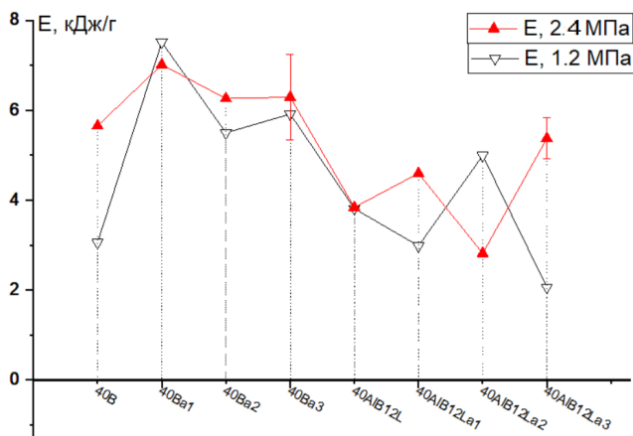


Рисунок 8. Эффективность энергосгорания E для исследованных топлив

Заключение содержит основные результаты и выводы:

1. С использованием подхода «модельных монодисперсных агломератов» впервые исследовано горение крупных алюминиевых агломератов с диаметром 400–780 мкм в свободном падении в воздухе. Определены времена горения агломератов t_b ; размер, масса и плотность финальных частиц-остатков; величина безразмерного параметра φ (отношение массы оксида, аккумулированного на горящей частице, к общей массе оксида, образованного при горении этой частицы). Проведено сравнение полученных данных с литературными. Установлено, что времена горения монолитных частиц (литературные данные) и агломератов диаметром 400–780 мкм (наши данные) практически совпадают. Для агломератов получены зависимости $t_b(D_{Al}) = 3.79 \times 10^{-5} \cdot D^{1.63}$ и $\varphi(D_{Al}) = 8.916 \times 10^{-2} (D_{Al}/928)$. Экспериментально подтверждено предположение об идентичности процесса горения монолитных частиц и агломератов с размером до 780 мкм.

2. Исследовано горение монолитных частиц Ti диаметром 120 – 540 мкм в свободном падении в воздухе при атмосферном давлении. Определены времена горения, а также характерные времена начала и окончания фрагментации в зависимости от диаметра частиц. Выделены и охарактеризованы два режима фрагментации, установлено, что реализация того или иного режима фрагментации горящей частицы зависит от её диаметра. Определен граничный размер частицы, разделяющий режимы (280 – 300 мкм). Показано, что закономерности фрагментации и характерные времена для титановых агломератов и монолитных частиц указанных размеров отличаются незначительно.

3. Представлены детальные данные о гранулометрическом, морфологическом и фазовом составе КПП и о штучном количестве частиц, производимых одной горящей материнской частицей Ti. Выделены

следующие морфологические типы частиц КПП: компактные сферы и аэрогелевые объекты круглой и продолговатой кометообразной формы. По соотношению атомов O/Ti все типы частиц КПП – оксидные. Массовая доля аэрогелевых объектов в КПП составляет 0.52 – 0.98, их физическая плотность около 0.8 г/см^3 . Характерные размеры компактных сфер 20– 410 мкм, круглых аэрогелевых объектов 11 – 470 мкм, длина кометообразных аэрогелевых объектов может достигать 13 мм. Типичные размеры сферул 25 – 100 нм. Крупные компактные сферы с размером 200 – 400 мкм имеют внутри газовый пузырь и плотность около 0.9 г/см^3 .

4. Построены обобщенные эмпирические зависимости координаты $x(t)$ и скорости $v(t)$ частицы от времени t для частиц титана размером 200 – 540 мкм в свободном падении в воздухе. Определен эффективный коэффициент аэродинамического сопротивления горящих частиц в форме $C_d = A/Re$. Установлено, что для частиц исследованного диапазона размеров при $1 < Re < 10$ величина параметра A слабо зависит от диаметра частицы и в среднем составляет 61 ± 2 .

5. Представлены результаты экспериментального исследования горения топлив на основе ПХА, активного горючего-связующего МПВТ и порошка титана с размером частиц 32 – 500 мкм. Установлено, что для исследуемых смесевых композиций агломераты наименьших размеров образуются при использовании порошков титана наименьших размеров. В проведенных экспериментах – это порошок титана марки ПТМ фракции $< 32 \text{ мкм}$ ($D_{10} = 75 \text{ мкм}$) и пористого титана фракции $< 71 \text{ мкм}$ ($D_{10} = 115 \text{ мкм}$).

6. Экспериментально доказана возможность модификации характеристик горения топлив на основе бора и додекаборида алюминия (около 37 %), ПХА и связующего МПВТ с помощью малых ($\approx 1 \%$) добавок $(NH_4)_2TiF_6$, $(C_2F_4)_n$ и MgF_2 . Диапазон регулирования скорости горения для топлив с B выше, чем для топлив с AlB_{12} . При давлении 2.4 МПа введение в топливо с бором добавки $(C_2F_4)_n$ позволяет повысить скорость горения в 1.4 раза, а введение MgF_2 – понизить в 1.2 раза. В случае топлива с AlB_{12} добавка MgF_2 позволяет повысить скорость в 1.1 раза, но ни одна добавка не понижает скорость горения. Добавка $(NH_4)_2TiF_6$ дает повышение эффективности энергетического деления E топлива с бором при давлении 1.2 МПа в 2.4 раза, добавка MgF_2 повышает E топлива с AlB_{12} при 2.4 МПа в 1.4 раза. Это максимальные достигнутые эффекты для исследованных горючих и добавок.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. О. Г. Глотов, Н. С. Белоусова, Г. С. Сурудин. Горение крупных монолитных частиц титана в воздухе. I. Экспериментальные методики, время горения и режимы фрагментации / - DOI:10.15372/FGV20210603 // Физика горения и взрыва – 2021, Т. 57, № 6, С. 20 – 31.

2. Белоусова Н.С., Глотов О. Г. Закономерности движения и коэффициент аэродинамического сопротивления крупных горящих частиц титана в воздухе = /DOI: 10.1134/S0869864322040084 // Теплофизика и аэромеханика – 2022, № 4, С. 587 – 595.

3. О. Г. Глотов, Н. С. Белоусова, Г. С. Сурудин. Горение крупных монолитных частиц титана в воздухе. II. Характеристики конденсированных продуктов горения // Физика горения и взрыва – 2022, Т. 58, № 6, С 51 – 65.

4. О. Г. Глотов, В. В. Замашников, Г. С. Сурудин, Н. С. Белоусова. Влияние фторсодержащих добавок на характеристики горения смесевых топлив с бором и додекаборидом алюминия // Инженерно-физический журнал – 2022, Том 95, №7, С 1764-1771

5. Н. С. Белоусова, О. Г. Глотов, И. В. Сорокин. Горение смесевых топлив с титаном // Прикладная механика и техническая физика – 2023, Том 64, № 1, С. 22–26.

6. N. S. Belousova, O. G. Glotov, A. V. Guskov. Study of the free falling particles trajectory at the burning monolithic titanium particles // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. - Vol. 1214. – Art. 012010 (7 p.). - DOI: 10.1088/1742-6596/1214/1/012010.

7. N. S. Belousova, O. G. Glotov, A. V. Guskov. Features of titanium and aluminum particles combustion. Journal of Physics: Conference Series. "X All-Russian Scientific Conference "Current Issues of Continuum mechanics and Celestial Mechanics", CICMCM 2020" – 2020 – С. 012010. DOI: 10.1088/1742-6596/1709/1/012010.

Цитируемая литература

1. Цуцуран И., Петрухин В., Гусев С. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив. Москва: МО РФ, 1999.

2. Комаров Ф. Катализ и ингибирование горения твердых топлив на основе перхлората аммония 1999. Т. 35. № 6. С. 76-90.

3. Попок В.Н., Попок Н.И., Пивоваров Ю.А. Влияние дисперсности и полиморфной модификации на взрывчатые характеристики, термическое разложение и горение CL-20 и смесевых энергетических материалов на его основе // Бутлеровские сообщения, Т. 49, 2017. С. 147-155.

4. Кижняев В.Н., Голобокова Т.В., Покатилов Ф.А., Верещагин Л.И., Эстрин Я.И. Синтез энергоемких триазол- и тетразолсодержащих олигомеров и полимеров (обзор) // Химия гетероциклических соединений, Т. 53, № 6/7, 2017. С. 682–692.

5. Горбенко Т.И. Регулирование энергетических характеристик топлив на основе нитрата аммония // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М. Ф. Решетнева, № 2, 2009. С. 173-178.

6. Глотов О.Г., Белоусова Н.С., Сурудин Г.С. Горение крупных монолитных частиц титана в воздухе. I. Экспериментальные методики, времена горения и режимы фрагментации // Физика горения и взрыва, Т. 57, № 6, 2021. С. 20-31. DOI: 10.15372/FGV20210603.

7. Глотов О.Г. Горение сферических титановых агломератов в воздухе. II. Результаты // Физика горения и взрыва, Т. 49, № 3, 2013. С. 58–71.

8. Глотов О.Г., Сурудин Г.С., Бакланов А.М. Горение сферических титановых агломератов в воздухе. III. Движение агломератов и влияние скорости обдува на наноразмерные продукты горения и время сгорания // Физика горения и взрыва, Т. 55, № 1, 2019. С. 49-62.

9. Molodetsky I.E., Dreizin E.L., Vicenzi E.P., Law C.K. Phases of titanium combustion in air // Combustion and Flame, Vol. 112, 1998. pp. 522–532.

10. Shafirovich E., Teoh S.K., Varma A. Combustion of levitated titanium particles in air // Combustion and Flame, Vol. 152, 2008. pp. 262–271.

11. Глотов О.Г. Горение сферических титановых агломератов в воздухе. I. Экспериментальный подход // Физика горения и взрыва, Т. 49, № 3, 2013. С. 50-57.

12. Белоусова Н.С., Глотов О.Г. Закономерности движения и коэффициент аэродинамического сопротивления крупных горящих частиц титана в воздухе // Теплофизика и аэромеханика, Т. 29, № 4, 2022. С. 587-595.

13. Глотов О.Г., Зырянов В.Я. Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив. I. Методика исследования эволюции частиц дисперсной фазы // Физика горения и взрыва, Т. 31, № 1, 1995. С. 74-80.

14. Fedotova T.D., Glotov O.G., Zarko V.E. Application of Cerimetric Methods for Determining the Metallic Aluminum Content in Ultrafine Aluminum Powders // Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 32, No. 2, 2007. pp. 160–164.